

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-193680

(43)Date of publication of application : 10.07.2002

(51)Int.CI. C04B 35/645
B22F 3/14
C04B 35/64

(21)Application number : 2000-394268

(71)Applicant : NATIONAL INSTITUTE OF
ADVANCED INDUSTRIAL &
TECHNOLOGY
WATARI KOJI
KANSAI RESEARCH INSTITUTE INC
SHINTO V-CERAX LTD

(22)Date of filing : 26.12.2000

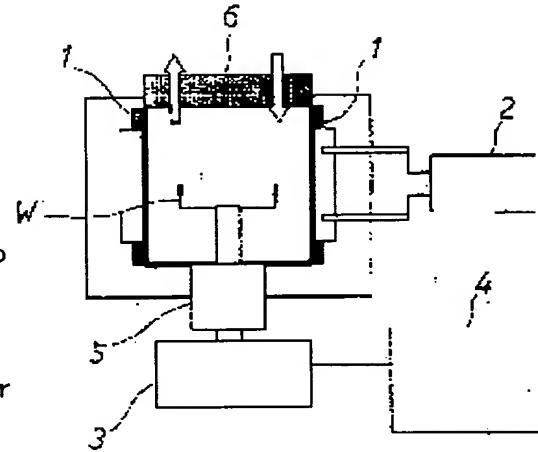
(72)Inventor : WATARI KOJI
AIZAWA MAMORU
UCHIMURA KATSUJI
ISHIGURO HIROYUKI
MORIMITSU HIDEKI

(54) SINTERING METHOD AND DEVICE THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a sintering method and device therefor for manufacturing a ceramic sintered compact and a ceramic membrane having a dense structure.

SOLUTION: The method comprises sintering a compact or a ceramic precursor membrane consisting of ceramic or metal powders by heating and baking the compact or the precursor membrane while giving a centrifugal force. The sintering device is provided with a working part W having a high velocity rotatable stage, a heating part 1 to heat the working part, a temperature controlling part 2 for the heating part, a rotating part 3 to rotate the working part, a rotation speed controlling part 4, a vacuum magnetic sealing bearing part 5 and a tight cover 6.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.12.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

- [Date of final disposal for application]
- [Patent number]
- [Date of registration]
- [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-193680

(P2002-193680A)

(43)公開日 平成14年7月10日(2002.7.10)

(51)Int.Cl.
C 04 B 35/645
B 22 F 3/14
C 04 B 35/64

識別記号

F I
B 22 F 3/14
C 04 B 35/64

テマコード(参考)
A 4K018
B
N
C
A

審査請求 未請求 請求項の数5 O.L (全5頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-394268(P2000-394268)

(22)出願日 平成12年12月26日(2000.12.26)

(71)出願人 301021533
独立行政法人産業技術総合研究所
東京都千代田区霞が関1-3-1

(74)上記1名の復代理人 100078101
弁理士 締貫 達雄 (外2名)

(71)出願人 500587698
渡利 広司
愛知県小牧市城山一丁目5番1号 サンハイツ中央台F-306
(71)出願人 500588754
株式会社関西新技術研究所
京都府京都市下京区中堂寺南町17

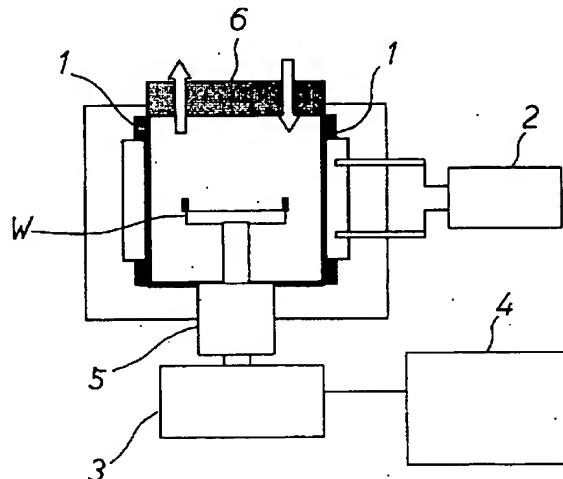
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 焼結方法及びその装置

(57)【要約】

【課題】 繊密な構造のセラミックス焼結体やセラミックス膜を得ることができる焼結方法および装置を提供すること。

【解決手段】 セラミックスあるいは金属粉体からなる成形体、又はセラミックス前駆体膜に、遠心力を付与しつつ加熱焼成して該成形体、又はセラミックス前駆体膜を焼結する方法と、高速回転が可能な試料台を有するワーク部W、該ワーク部を加熱する加熱部1、加熱部の温度制御部2、ワークを回転させる回転部3、回転速度制御部4、真空磁気シール軸受け部5、および密閉用の蓋体6を備えている焼成装置。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】セラミックスあるいは金属粉体からなる成形体、又はセラミックス前駆体膜に、遠心力を付与しつつ加熱焼成して該成形体、又はセラミックス前駆体膜を焼結することを特徴とする焼結方法。

【請求項2】遠心力として、10～700,000Gの遠心力を付与する請求項1に記載の焼結方法。

【請求項3】300～1800°Cの雰囲気温度で加熱焼成する請求項1～2のいずれかに記載の焼結方法。

【請求項4】加熱焼成を、真空下又は任意の雰囲気ガス下で行う請求項1～3のいずれかに記載の焼結方法。

【請求項5】高速回転が可能な試料台を有するワーク部、該ワーク部を加熱する加熱部、加熱部の温度制御部、ワークを回転させる回転部、回転速度制御部、真空磁気シール軸受け部、および密閉用の蓋体を備えていることを特徴とする焼結装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、緻密な構造のセラミックス焼結体やセラミックス膜を得ることができる焼結方法および装置に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、セラミックスあるいは金属の成形体、又はセラミックス前駆体膜の焼結は、種々の雰囲気下、および無加圧下で高温加熱処理によって通常行われている。また、材料の緻密化の促進、更には機械的、電気的、磁気的、光学的特性の向上を図るために、微細結晶粒子を有する焼結体を作製すべく、機械的な圧力やガスを媒体とした圧力を材料に付与する焼結技術も開発されてきている。例えば、機械的な圧力を一軸方向に付与し、材料を焼結させる方法としてホットプレス法やシンターホージング（鍛造焼結）法がある。これらの手法は、焼成中に一軸方向に押し棒を通じて圧力を付与するものである。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの方法は、押し棒や型ダイスと接触する試料表面が汚染されることから、焼成後試料表面の研磨もしくは研削が必要とされ、そのため、これらのプロセスは高いコストがかかるという欠点を有していた。

【0004】一方、ガスを媒体とした圧力を試料に付与する方法として熱間等方加圧法（HIP）がある。この方法には、（1）成形体をカブセル内に真空封入し、その後HIP中の高圧ガス下で加熱するカブセルHIP法、（2）理論密度の90%以上の密度を有する試料を高圧ガス下で加熱するカブセルフリーHIP法の2通りある。カブセルHIP法は、高圧ガスの効果により低温で緻密な焼結体や微細な粒子を有する焼結体の製造には利点を有するが、試料のカブセル封入処理、カブセル除去処理にコスト及び時間を有するという問題点があっ

10

2

た。また、カブセルフリーHIP法は一度に多量の試料を緻密化できる利点があるが、試料密度を他のプロセスによって理論密度の90%以上に持っていく必要があり、2段階の焼成プロセスが必要になるという問題点があった。

【0005】また薄膜の製造方法としては、一般に出発原料の違いにより液相法と気相法に大きく分けられる。液相法の代表的な手法としては、ゾルーゲル法が挙げられる。この手法では、所定の組成になるようにアルコキシド液等を混合し、得られた混合溶液をSiやSrTiO₃等の単結晶基板上にコーティングし、それを電気炉中で加熱処理することによりセラミックス薄膜を形成する。このゾルーゲル法等の液相法では、加熱処理前の段階において前駆体膜材料の化学組成を精密に制御できるという利点があるものの、セラミックス膜の緻密化のために高温加熱処理が必要で、そのために前駆体膜中の化学種蒸発によるセラミックス膜の化学組成に変化を起こす場合があるという問題点があった。従って、前駆体膜等の薄膜をより低温で緻密化させる焼結法の開発が望まれていた。

20

【0006】更には、前記問題点に加えて、成膜した材料の組成や基板の種類（材料種、基板表面の粗さ等）によって、加熱時に膜の内部にクラック等の欠陥が生じることも報告されている。薄膜加熱中におけるこれらの欠陥の生成は、加熱工程における成膜した試料の体積収縮により、基板表面（X-Y平面）において大きなストレスに発生によると考えられている。このため現在の研究では、加熱速度の制御等を行うことにより、緻密な薄膜を得ることが試みられている。この場合、前記のホットプレス法やHIP法は薄膜の緻密化にも用いることが可能であるが、前処理や試料表面相の除去といった問題から、必ずしも薄膜の緻密化処理として対応できるものではない。従って、前記のような問題がなく、簡単に緻密な構造のセラミックス焼結体やセラミックス膜を得ることができる焼結方法および装置の開発が望まれていた。

30

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前述の種々の問題点を熟慮した上で、セラミックスあるいは金属粉体からなる成形体、又はセラミックス前駆体膜を焼結するに際し、非接触で試料に一定方向の応力を付与できる焼結方法を開発することが重要な課題であると認識し、銳意検討及び研究を重ねた結果、高速回転するワークについて遠心力を付与しつつ加熱焼成することにより、セラミックスあるいは金属の緻密な焼結体、又は緻密なセラミックス膜を得ることができることを見出し本発明を完成するに至った。

40

50

【0008】上記課題を解決するためになされた本発明は、セラミックスあるいは金属粉体からなる成形体、又はセラミックス前駆体膜に、遠心力を付与しつつ加熱焼成して該成形体、又はセラミックス前駆体膜を焼結する

ことを特徴とする焼結方法と、高速回転が可能な試料台を有するワーク部、該ワーク部を加熱する加熱部、加熱部の温度制御部、ワークを回転させる回転部、回転速度制御部、真空磁気シール軸受け部、および密閉用の蓋体を備えていることを特徴とする焼結装置である。即ち、加熱装置内でワークを高速回転することにより遠心力を発生させ、その力をワーク内に取り付けた試料に付与しつつ加熱焼成することにより、ワーク内に取り付けた試料に応力を付与でき、粒子は最密充填を取りながら加熱により焼結が進むのである。更に本発明では、回転ワーク部を含む加熱部は、真空磁気シール軸受けを用いることにより、真空減圧下や任意の雰囲気ガス下での加圧を可能とし、種々のガス雰囲気下での焼結を可能とした。

【0009】

【発明の実施の形態】以下に、本発明における実施の形態について説明する。本発明は、セラミックスあるいは金属粉末の成形体、又はセラミックス前駆体膜の緻密化プロセスに大きく貢献するものであり、本発明で対象とするセラミックスにあっては、酸化物、窒化物、炭化物、その他種類を問わず全てのセラミックスの成形体や膜の焼結に適用できる。更に金属にあっては、鉄、非鉄、種類を問わず全ての金属に適用できる。

【0010】本発明で対象とするセラミックスあるいは金属粉末の成形体には、型ダイスにて形状付与し、CIP成形したもの、テープキャスティング、スクリーン印刷で得られたシート、そのシートを積層したもの等があり、これらを加熱炉内で高速回転する円盤に取りつけて高速回転しながら加熱することにより、緻密な焼結体を得られる。このように本発明は、遠心力で生ずる応力及び加熱により緻密な膜及び焼結体を得られる手法であり、試料の種類、大きさ、厚さ、基板の種類等になんら制約を受けないものである。

【0011】また、本発明で対象とするセラミックス前駆体膜については、その作製方法は特に限定されないが、ゾルゲル法を利用して作製する場合、得られたゾル溶液に所定の基板を浸すデップコーティング法、もしくは回転した円盤上に置き基板にゾル溶液を塗布するスピンドルコーティング法等がある。

【0012】セラミックス前駆体膜の厚さは、ゾル溶液の粘度もしくはコーティングの回数等により制御できるが、数ミクロンメートル～数十ミクロンメートルの厚みが好ましい。コーティング後、室温もしくは低温(20°C以下)で乾燥した基板を、加熱炉内で高速回転する円盤に取りつけることにより、遠心力によって生ずる10～700,000Gの力を付与しつつ、更には加熱処理することにより緻密なセラミックス膜が得られる。

【0013】本発明の基本原理は、高速回転するワークに焼結を行う試料を置き、試料表面に遠心力が付与できるようにし、加熱により緻密な膜及び焼結体を得るものである。上述の遠心力により生ずる力は、好ましくは1

0～700,000Gであり、更には1,000～10,000Gが好ましい。例えば、高速回転する円盤の半径を8cmとし、その円盤の円周付近に試料を置いた場合、回転数500rpmでは22G、1000rpmで89G、1500rpmで201G、2000rpmで357G、3000rpmで804G、5000rpmで2236G、10000rpmで8944G、20000rpmで35776G、50000rpmで223600Gの力が働く。これらの力は、通常のホットプレス焼結に加わる力に比べて大きく、セラミックス前駆体膜、及びセラミックスあるいは金属粉体からなる成形体の緻密化に有効であることが理論的にも解明できている。この結果遠心力は、粒子の最密充填化の促進、さらには物質内の拡散を活発化させることによる焼結における塑性変形、粘性流動、液相が存在する場合の溶解-析出等の緻密化機構に寄与し、このためセラミックスあるいは金属の緻密化の促進や低温焼結化を可能とする。

【0014】本発明において、加熱温度については特に限定されないが、300～1800°Cが好ましく、更には500～1500°Cが好ましい。その理由は、500°C以下では物質拡散が起りにくく、1500°C以上では物質の拡散速度は急激に増加するので遠心力の効果が発揮されにくいからである。

【0015】次に、本発明の焼成装置について説明する。図1は、本発明の遠心力をを利用する焼成装置の一例を示す概略図で、図においてWは、高速回転が可能な試料台を有するワーク部、1はワーク部Wを加熱する加熱部、2は加熱部2の温度制御部、3はワークを回転させる回転部、4はその回転速度制御部、5は真空磁気シール軸受け部、6は密閉用の蓋体である。

【0016】前記ワーク部Wは、高速回転する円盤状の試料台及びその円周部に試料を設置するアタッチメントから構成されている。試料のアタッチメントは、試料が高速回転による半径方向から遠心力を受けやすいような構造としてある。

【0017】軸受け部5は、真空磁気シールで行うことにより、減圧や各種ガス雰囲気下の焼成を可能としてある。回転部3には、特に限定されないが、例えば、高温雰囲気に耐えられる耐熱部品、例えば、水冷式真空磁気シール軸受け、セラミックス製回転軸、セラミックス製回転円盤が使用される。

【0018】また加熱部2は、特に限定されないが、例えば電気抵抗発熱体等が使用される。温度制御部には、例えば、高精度の加熱制御が可能な電力制御サイリスタ、プログラム温度調節計、試験片の温度を直接計測できる非接触式の赤外線温度計が使用される。

【0019】回転速度制御部4には、特に限定されないが、例えば、インダクションモータの場合は周波数変換のインバータ駆動ドライバ、サーボモータの場合はサーボドライバが使用される。

【0020】

【実施例】以下に本発明について実施例により説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【実施例1】微粒子アルミナ粉末（平均粒子径：0.1 μm ）をペレット状に成形し、それを遠心焼結用の試料とした。成形体を遠心焼結炉のワークに取り付けた後、そのワークを回転数10,000 rpmで回転させながら、昇温速度10°C/minで900°Cまで加熱し、900°Cで5分保持し、その後炉冷した。比較実験のために、成形体を遠心焼結炉内に置き、ワークを回転させないで前述した条件で加熱処理を施した。得られた焼結体の相対密度（かさ密度/理論密度（3990 kg/m³））は、遠心焼結処理をしたものでは95%であったのに対し、遠心焼結処理をせず加熱したものでは75%であった。この結果から、加熱中における試料への遠心力の付与は、試料の緻密化に効果的であることが確認できた。

【0021】【実施例2】次に、超微粒子を基板上にコーティングし、それを遠心焼結した結果について報告する。超微粒子TiO₂粉末（比表面積：約50 m²/g）を溶媒（主成分ポリエチレングリコール）に入れ、粘度を調節することによりペーストを作製した。得られたペーストをスクリーン上におき、シリカ硝子基板上にスクリーン印刷を行った。スクリーン印刷後、基板を乾燥炉中で150°Cで加熱した。塗布膜の膜厚を厚くするために、スクリーン印刷及び150°Cの焼成プロセスを10回繰り返した。得られた基板を遠心焼結炉のワークに取り付け、そのワークを回転数10,000 rpmで回転させながら、昇温速度10°C/minで800°Cまで加熱し、800°Cで5分保持し、その後炉冷した。比較のため、製膜した基板を遠心焼結炉内に置き、遠心力を付与せず加熱した実験も行った。遠心力を付与せずに焼成したTiO₂膜には多数の亀裂が入っているのが目視で観察されたが、遠心焼結処理をしたものには亀裂の存在が見られなかった。以上のことから、加熱過程において遠心力の付与は、加熱時に発生する亀裂の生成を抑えるの有効であることが確認できた。

【0022】【実施例3】ゾルゲル法で得られた膜を遠心焼結した例として、BaTiO₃膜の例をあげる。BaTiO₃膜を作るために、まずコーティング溶液を調整した。原料の調合量として、金属バリウム0.03、チタンイソプロキシド0.03、アセチルアセトン7.0 × 10³、水0.09、酢酸1.21、イソプロピルアルコール100（すべてmol）とした。調合は、グローブボックス中で行い、減圧後乾燥窒素を流しながら行った。フラスコにイソプロピルアルコールを入

れ、さらには細かい金属バリウム片を入れて、フラスコを加熱することにより、バリウムイソプロポキシドのイソプロアルコール溶液を作製した。この溶液に、チタンイソプロキシド液を添加、続いてアセチルアセトンを添加し、グローブボックス中で温度80°C下、約3時間攪拌した。その後、酢酸と水のイソプロピルアルコール溶液を滴下し、コーティング溶液を得た。この溶液に、シリコン基板を浸け、0.1 mm/sの速度で引き上げた後、その基板を100°Cで乾燥した。コーティング及び加熱を5回繰り返した基板を、遠心焼結処理用試料とした。製膜した基板を遠心焼結炉のワークに取り付けた後、そのワークを回転数10,000 rpmで回転させながら、昇温速度10°C/minで600°Cで加熱及び保持（5分）した。比較のため、製膜した基板を遠心焼結炉内に置き、同様な条件で加熱した。遠心力を付与せずに焼成した膜には僅かな亀裂や膜のはく離が観察されたが、遠心焼結処理をしたものには亀裂やはく離の存在が見られなかった。得られた膜の結晶相をX線回折で調べると、遠心焼結処理したものは明確なBaTiO₃結晶のビークが表れたが、遠心力を付与せずに得た膜はアモルファス相で構成されていた。以上のことから、ゾルゲル法等により得られた前駆体膜に遠心力を付与させることは、亀裂やはく離の生成を抑えることに有効であるとともに材料の結晶化に有効であることが確認できた。

【0023】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように本発明によれば、高速回転が可能なワークについて、回転する円盤の半径方向に生ずる遠心力を利用することにより、セラミックスあるいは金属の緻密な焼結体、又は緻密なセラミックス膜を得ることができるものである。更には、加熱部は、真空磁気シール軸受けを用いることにより、真空減圧や任意の雰囲気ガスの加圧を可能とし、種々のガス雰囲気下での焼結を可能にできるという利点もあるものである。

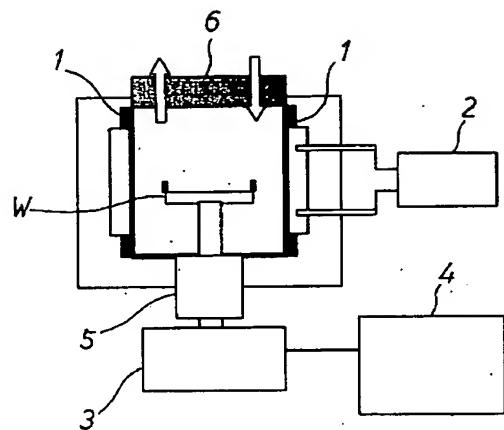
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の遠心力を利用した焼結装置例を表す概要図である。

【符号の説明】

- 1 加熱部
- 2 温度制御部
- 3 回転部
- 4 回転速度制御部
- 5 真空磁気シール軸受け部
- 6 蓋体
- W ワーク部

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.C1.7

識別記号

F I
C 0 4 B 35/64テーマコード(参考)
D

(71)出願人 300068834

新東ブイセラックス株式会社
愛知県豊川市穂ノ原三丁目1番地

(74)上記3名の代理人 100078101

弁理士 織貫 達雄 (外2名)

(72)発明者 渡利 広司

愛知県小牧市城山一丁目5番1号 サンハ
イツ中央台F-306

(72)発明者 會澤 守

京都府京都市下京区中堂寺南町17 京都リ
サーチパーク 株式会社関西新技術研究所
内

(72)発明者 内村 勝次

愛知県名古屋市緑区青山2丁目145番地2

(72)発明者 石黒 裕之

愛知県蒲郡市拾石町中屋敷24番地の9

(72)発明者 森光 英樹

愛知県新城市川田字山田平37番地27

Fターム(参考) 4K018 EA02 EA06